

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73609

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 J 3/26  
B 2 9 C 35/08  
// B 2 9 K 7:00  
9:00

識別記号 CEQ  
庁内整理番号 7639-4F

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全4頁)

(21)出願番号	特願平6-211461	(71)出願人 000004097 日本原子力研究所 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号
(22)出願日	平成6年(1994)9月5日	(72)発明者 幕内 恵三 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力 研究所高崎研究所内
		(72)発明者 吉井 文男 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力 研究所高崎研究所内
		(74)代理人 弁理士 湯浅 恒三 (外6名)

(54)【発明の名称】 ゴムラテックスの低エネルギー電子線による加硫方法

(57)【要約】

【目的】 ゴムラテックスの放射線加硫工程において、  
低エネルギー電子加速器を放射線源として使用するゴム  
ラテックスの加硫方法。

【構成】 天然ゴムラテックス、合成ゴムラテックス又  
はそれらの混合物を照射容器中で攪拌して、低エネルギー  
電子加速器から線量 20~300 kGyの低エネルギー電子  
線を照射してゴムラテックスを加硫する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低いエネルギー電子加速器を放射線源とすることを特徴とするゴムラテックスの加硫方法。

【請求項2】 ゴムラテックスが、天然ゴムラテックス、合成ゴムラテックス又はそれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 低エネルギー電子加速器の加速電圧が200~500 kVであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 ゴムラテックスが照射容器中で搅拌されながら照射されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 搅拌の方式が搅拌翼（インペラ）<sup>10</sup>、搅拌軸及びモーターからなる搅拌機によっておこなわれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】 照射の線量が20~300 kGyであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はゴムラテックス（以下ラテックスと略記する場合がある）の放射線加硫方法に関する。更に詳しくは、低エネルギー電子加速器を放射線源とするゴムラテックスの加硫方法である。

## 【0002】

【従来の技術】ゴムラテックスの放射線加硫の線源としては、放射性同位元素であるコバルト-60または中・高エネルギー電子線が公知である。これらの線源は、高エネルギーのため、分厚い遮蔽を必要とし、膨大な設備投資を要した。この設備投資がゴムラテックスの放射線加硫の実用化の障壁となっていた。

【0003】一方、部厚い遮蔽を必要としない自己遮蔽型の電子加速器は、ゴムラテックス中への透過が1 mm以下と極めて低いため、低エネルギー電子加速器は、塗装やプラスチックの表面改質など薄い物質の放射線加工に利用してきた。このため、低エネルギー電子加速器によって、大量のゴムラテックスを放射線加硫することは夢想だにされなかった。

## 【0004】

【本発明が解決しようとする課題】本発明者らは、研究を重ね、より低コストの設備投資で放射線加硫する方法を完成するために至ったのであるが、これは、従来の放射線利用技術からは思いも付かなかった低エネルギー電子加速器を使用したところに特長がある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、経済的かつ安全な加硫方法を提供することにある。更に詳しくは低エネルギー電子加速器を線源とすることにより、遮蔽や照射室等の高価な設備投資の問題点を解決した。本発明の要点は、低エネルギー電子加速器を線源とし、上

記從来の問題点を解決したところにあるが、更に詳しくは、低エネルギー電子加速器に適した照射方式を見出したところにある。すなわち、ゴムラテックスを照射容器中で搅拌して絶えずその新しい表面を露出させながら照射するバッチ式の照射方式を考案し、搅拌の方法に工夫をこらした結果、透過力に劣る低エネルギー電子加速器によって大量のゴムラテックスの放射線加硫を可能にしたのである。

【0006】以下に本発明の詳細を述べる。本発明でいうところのゴムラテックスとは、天然ゴムラテックス及び合成ゴムラテックス並びにそれらの混合物である。天然ゴムラテックスには、保存剤により高アンモニアラテックスあるいは低アンモニアラテックス等に分類されるが、本発明では、保存剤の種類を問わず、いかなる天然ゴムラテックスにも適用できる。また、合成ラテックスにも、合成イソブレンラテックス、ポリブタジエンラテックス、スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス、アクリルニトリル・ブタジエン共重合体ラテックス、スチレン・ブタジエン・ビニルパリジン共重合体ラテックス、カルボキシル変性スチレン、ブタジエン共重合体ラテックス、アクリレートラテックスなどがあるが、本発明では、これらの合成ラテックスを加硫することができる。また、用途に応じては天然ゴムラテックスと合成ラテックスの混合物であってもよい。さらに、あらかじめ本発明にしたがって天然ゴムラテックス及び合成ラテックスをそれぞれ別々に加硫した後、混合して使用してもよい。

【0007】本発明でいうところの低エネルギー電子加速器とは、加速電圧が200~500 KVの自己遮蔽のものであり、ビーム電流は特に規定する必要はなく、市販のいわゆるラボラトリ一機（実験室用の機器）で十分である。しかし、後述のように、照射容器を設置するため、ビーム窓下に照射容器を設置するに足る空間を有するものである必要がある。

【0008】発明にしたがって使用される照射容器は、搅拌機、冷却用ジャケット及び蓋を有する容器であり、搅拌機は搅拌翼（インペラ）、搅拌軸及びモーターからなる。搅拌機設置の目的は、ゴムラテックスの均一な照射を可能ならしめるためのものであり、この目的に添う高効率のものであれば特に規定する必要はない。一例をあげれば、搅拌翼としては、直線翼、傾斜翼、ラジアルプロペラ、曲線翼、傾斜角度可変翼、水平水搔型翼、錨型翼、門形翼などがある。また、搅拌機の設置方式には、縦形及び横形があるが、特に限定する必要はない。ただし、縦形の場合で、搅拌軸を容器の底から貫通するためにはオイルシール等の設備が必要である。横形の場合も同様である。冷却用ジャケットは放射線の熱への変換によるゴムラテックスの温度上昇を抑制するために必須であるが、冷却媒体は水道水で十分である。蓋は、照射中の発生ガスの照射機器への拡散防止に必要である。

蓋の材質としては、電子線エネルギーの吸収を最小限にするため、アルミやチタン等金属の薄いフィルム製が望ましい。さらに、蓋部での発熱を防止するため、ジャケットと接触させる等によって冷却効率を高めることが望ましい。

【0009】ゴムラテックスへの照射線量は、照射温度、加速電圧、ビーム電流、ゴムラテックスの量、ビーム窓からゴムラテックスまでの距離、蓋の材質と厚さ、搅拌効率、促進剤の有無、ゴムラテックスの種類等によるが、通常は20~300kGyである。

【0010】照射中のゴムラテックスの温度については、ラテックスが安定に存在しうる温度であれば特に限定する必要はないが、温度が高いほど加硫時間は短くなる。通常は20~80°Cである。照射雰囲気についても、特に限定する必要はないが、照射中に発生するガスを照射容器外に排出するためや、酸素によるゴムの酸化を防止するには、窒素等の不活性ガスを微量連続的に導入することが好ましい。

【0011】本発明によって得られる加硫ラテックスのコロイド的性質は、照射前と変りがなく、当該技術分野で通常行われている各種配合技術を適用でき、浸漬その他の方法によって各種ゴム製品を製造することができる。さらに、本技術は、液状物質の経済的放射線加工法をも提供するものであり、放射線乳化重合、放射線溶液重合、液体中の微量物質の分解などにも直ちに応用できる。

【0012】以下に本発明の実施例及び比較例にしたがって説明する。

### 【0013】

#### 【実施例】

##### 実施例 1

高アンモニア天然ゴムラテックス（マレイシア産、ゴム固形分60.1%）を1%のアンモニア水で希釈し、ゴム分を50%とした。この希釈ラテックス3.2kgを搅拌機、冷却用ジャケット及び蓋を有する照射容器に移した。照射容器は、内径が18.5cm、深さが17cmで、厚さ1cmの水冷用ジャケットが設置されている。ジャケットには水道水を流した。蓋は、30×70×2cmで、内部にはジャケットからの水道水を流した。蓋の中心部には10×10cmの照射用の窓があり、窓は厚さ15ミクロンメーターのアルミ箔で作製した。搅拌機は容器底部からオイルシールを使って動力を伝達する方式を取った。搅拌棒先端には2cm間隔で2枚の傾斜翼を付けた。搅拌翼は直径が15cmであった。搅拌速度は可変であった。照射に使用した電子加速器は、日新ハイボルテージ社製のCuretron EBC-300-100-60であった。本電子加速器のビーム窓の寸法は60×10cmである。電子線は、照射容器の上部から照射用窓に垂直に入射した。加速電圧を300kV、ビーム電流を30mAとした。照射に先立ち、冷却水を流し、ラテックスの温度が冷却水の温度となるまで冷却水を流した。照射は連続

して60分行った。照射中搅拌速度は280rpmに保った。

【0014】照射後、照射用窓を取り外し、ラテックスの外観を観察した。照射ラテックスの一部を水平なガラス板の上に流延し、室温で透明になるまで乾燥した後ガラス板から剥離し、厚さ0.45mmのフィルムを得た。これを1%のアンモニア水中に一昼夜浸漬し、非ゴム成分を除去した後80°で1時間乾燥した。ゴムフィルムの物性は、JIS K-6301の方法にしたがって測定した。結果を表1に示した。

### 【0015】比較例 1

高アンモニア天然ゴムラテックス（マレイシア産、ゴム固形分60.1%）を1%のアンモニア水で希釈し、ゴム分を50%とした。この希釈ラテックス3.2kgを搅拌機及び蓋を有する照射容器に移した。照射容器は、内径が18.5cm、深さが17cmであった。搅拌機は容器底部からオイルシールを使って動力を伝達する方式を取った。搅拌棒先端には2cm間隔で2枚の傾斜翼を付けた。搅拌翼は直径が15cmであった。搅拌速度は可変であった。

【0016】照射は120kCiの<sup>60</sup>Co線源を用いて行った。照射容器中心部の線量率は、5kGyであった。照射は連続して50時間行った。照射後、照射用窓を取り外し、ラテックスの外観を観察した。照射ラテックスの一部を水平なガラス板の上に流延し、室温で透明になるまで乾燥した後ガラス板から剥離し、厚さ0.45mmのフィルムを得た。これを1%のアンモニア水中に一昼夜浸漬し、非ゴム成分を除去した後80°で1時間乾燥した。ゴムフィルムの物性は、JIS K-6301の方法にしたがって測定した。結果を表1に示した。

### 【0017】実施例 2

高アンモニア天然ゴムラテックス（マレイシア産、ゴム固形分60.1%）を1%のアンモニア水で希釈し、ゴム分を50%とした。この希釈ラテックス3.2kgを搅拌機、冷却用ジャケット及び蓋を有する照射容器に移した。照射容器は、内径が18.5cm、深さが17cmで、厚さ1cmの水冷用ジャケットが設置されている。ジャケットには水道水を流した。蓋は、30×70×2cmで、内部にはジャケットからの水道水を流した。蓋の中心部には10×10cmの照射用の窓があり、窓は厚さ15ミクロンメーターのアルミ箔で作製した。搅拌機は容器底部からオイルシールを使って動力を伝達する方式を取った。搅拌棒先端には2cm間隔で2枚の傾斜翼を付けた。搅拌翼は直径が15cmであった。搅拌速度は可変であった。

【0018】照射に先立ち、希釈ラテックスを搅拌しながら、80gのアクリル酸n-ブチルを滴下して添加した。照射に使用した電子加速器は、日新ハイボルテージ社製のCuretron EBC-300-100-60であった。本電子加速器のビーム窓の寸法は60×10cmである。電子線は、照射容器の上部から照射用窓に垂直に入射した。加速電圧を300kV、ビーム電流を30mAとした。照射に先立ち、冷却水を流し、ラテックスの温度が冷却水の温度となるまで

冷却水を流した。照射は連続して12分間行った。照射中搅拌速度は280rpmに保った。

【0019】照射後、照射用窓を取り外し、ラテックスの外観を観察した。照射ラテックスの一部を水平なガラス板の上に流延し、室温で透明になるまで乾燥した後ガラス板から剥離し、厚さ0.45mmのフィルムを得た。これを1%のアンモニア水中に一昼夜浸漬し、非ゴム成分を除去した後80°で1時間乾燥した。ゴムフィルムの物性は、JIS K-6301の方法にしたがって測定した。結果を表1に示した。

【0020】比較例2

高アンモニア天然ゴムラテックス(マレイシア産、ゴム固形分60.1%)を1%のアンモニア水で希釈し、ゴム分を50%とした。この希釈ラテックス3.2kgを搅拌機及び蓋を有する照射容器に移した。照射容器は、内径が18.5cm、深さが17cmであった。搅拌機は容器底部からオイルシールを使って動力を伝達する方式を取った。搅拌棒先

端には2cm間隔で2枚の傾斜翼を付けた。搅拌翼は直径が15cmであった。搅拌速度は可変であった。照射は120kCiの<sup>60</sup>Co線源を用いて行った。照射容器中心部の線量率は、5kGyであった。照射に先立ち、希釈ラテックスを搅拌しながら、80gのアクリル酸n-ブチルを滴下して添加した。照射は連続して3時間行った。

【0021】照射後、照射用窓を取り外し、ラテックスの外観を観察した。照射ラテックスの一部を水平なガラス板の上に流延し、室温で透明になるまで乾燥した後ガラス板から剥離し、厚さ0.45mmのフィルムを得た。これを1%のアンモニア水中に一昼夜浸漬し、非ゴム成分を除去した後80°で1時間乾燥した。ゴムフィルムの物性は、JIS K-6301の方法にしたがって測定した。結果を表1に示した。

【0022】

【表1】

	実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
引張強さ (MPa)	28	30	29	33
伸び (%)	850	830	800	880
永久伸び (%)	10	9	9	9

【0023】

【発明の効果】本発明は、照射容器内でゴムラテックスを搅拌して絶えずその新表面に電子線を照射することにより、線源として低いエネルギー電子加速器を使用してもゴムラテックスの加硫を行うことができるので、電子線遮蔽壁や特別な照射室等の高価な電子線照射設備を必要とせずに、簡単な設備で、しかも安全にゴムラテックスの加硫を行うことができるという、本発明に特有の顕著な効果を生ずるものである。

【0024】即ち、表1に示されるとおり、低エネルギー電子加速器を使用した実施例において得られたゴムを、従来の特別な遮蔽設備を必要とするコバルト-60を使用した比較例において得られたゴムの特性を比較すると、その両者の特性には大差がないので、本発明の低エネルギー電子加速器を使用しても十分な加硫が行われる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年11月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低いエネルギー電子加速器を放射線源とし、ゴムラテックスが照射容器内で搅拌されながら照射されることを特徴とするゴムラテックスの加硫方法。

【請求項2】 ゴムラテックスが、天然ゴムラテック

ス、合成ゴムラテックス又はそれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 低エネルギー電子加速器の加速電圧が200~500kVであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 搅拌の方式が搅拌翼(インペラ)、搅拌軸及びモーターからなる搅拌機によっておこなわれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項5】 照射の線量が20~300kGyであることを特徴とする請求項1に記載の方法。